

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316448

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 3 C 3/16

C 0 3 C 3/16

3/19

3/19

3/21

3/21

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-128607

(22) 出願日 平成9年(1997)5月19日

(71) 出願人 391009936

株式会社住田光学ガラス

埼玉県浦和市針ヶ谷四丁目7番25号

(72) 発明者 中畑 耕治

埼玉県浦和市針ヶ谷4丁目7番25号 株式  
会社住田光学ガラス内

(72) 発明者 永濱 忍

埼玉県浦和市針ヶ谷4丁目7番25号 株式  
会社住田光学ガラス内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 精密プレス成形用光学ガラス

(57) 【要約】

【課題】 光学ガラスに高屈折率高分散性の特性を容易に持たせることの出来る酸化鉛、及びTiO<sub>2</sub>を一切含ませせずに、高屈折率高分散性でガラスの着色も少なく、軽量でしかも低い温度で精密プレス成形が可能な精密プレス成形用光学ガラスを提供すること。

【解決手段】 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 17～31重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～7重量%、且つ、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の合計量が19～31重量%、BaO 0～15重量%、Li<sub>2</sub>O 0～6重量%、Na<sub>2</sub>O 6～16重量%、且つ、Li<sub>2</sub>O 及びNa<sub>2</sub>O の合計量が9～17重量%、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 19～50重量%、WO<sub>3</sub> 0～25重量%、TeO<sub>2</sub> 10～25重量%の組成からなり、屈伏温度(At)が560℃以下、屈折率(nd)が1.73以上、アッペ数(νd)が28.5以下、比重(Sg)が4.0以下である高屈折率高分散性の精密プレス成形用光学ガラス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $P_2O_5$  17～31重量%、 $B_2O_3$  0～7重量%、且つ、 $P_2O_5$  及び  $B_2O_3$  の合計量が19～31重量%、 $TeO_2$  10～25重量%、 $BaO$  0～15重量%、 $Li_2O$  0～6重量%、 $Na_2O$  6～16重量%、且つ、 $Li_2O$  及び  $Na_2O$  の合計量が9～17重量%、 $Nb_2O_5$  19～50重量%、 $WO_3$  0～25重量%の組成からなり、屈伏温度 ( $A_t$ ) が560℃以下、屈折率 ( $n_d$ ) が1.73以上、アッペ数 ( $\nu_d$ ) が28.5以下、比重 ( $S_g$ ) が4.0以下である高屈折率高分散性の精密プレス成形用光学ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温にて精密プレス成形が出来、精密プレス成形後に研削、または、研磨を必要としない、超精密非球面レンズなどを作成するための精密プレス成形用光学ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】高屈折率高分散性の光学ガラスで作成される精密プレス非球面レンズ等は、光学設計上非常に有効なため、それらを作成するための精密プレス成形用光学ガラスに関する特許出願が多くなされている。しかし、これらの特許出願の大半は、精密プレス成形する型の寿命を長くするために、光学ガラス組成中に酸化鉛を多量に含有させ、精密プレスする温度を低温度化したものである。(例えば、特開平1-308843号公報、特開平7-247135号公報及び特開平7-247136号公報)。

【0003】しかし、通常精密プレス成形は、型の酸化を防ぐために不活性雰囲気あるいは還元性雰囲気のもとで行われており、ガラス成分中に酸化鉛が含まれている前述の光学ガラス等を精密プレスした場合、精密プレス成形される前のガラス表面にある酸化鉛が還元され、ガラス表面に金属鉛として析出してしまふ。そして、それが精密に研磨されたプレス成形用の型材に付着するなどして、精密プレス成形されたレンズの転写面の面精度が維持されないばかりでなく、型に付着した金属鉛を取り除く作業などのメンテナンスが必要となり、量産化するには不相当である。また、酸化鉛を多量に含むためガラスの比重が大きくなり、それらを組み込んだ光学部品等が軽量化しにくいという問題にもなる。よって、前述の特開平1-308843号公報、特開平7-247135号公報及び特開平7-247136号公報に示されているガラスは、精密プレス用光学ガラスとしては、不相当である。

【0004】なお、現在市販されている光学ガラスの中には、特開昭62-3103号公報等に提案されているような、酸化鉛を含みずに軽量化した高屈折率高分散性の光学ガラスも存在するが、これらのガラスが精密プレス成形用として使用された場合、精密プレス成形する温

度が大抵の場合650℃以上となるため、精密プレス成形用の型材の劣化が著しく、量産化するのは非常に困難となる。また、ガラス自体も不安定なため、精密プレスを行っている最中に精密プレスされるレンズ中に結晶が析出しやすく、たとえ高温に耐えうる型材を使用したとしても、精密プレス非球面レンズ等の歩留まりが非常に悪くなるという問題が生じてくる。

【0005】以上のように、精密プレス成形用の型材は、精密プレス成形する温度が高ければ高いほど酸化や劣化などの問題が生じ、面精度の保持が難しくなり、精密プレス成形によるレンズの量産化は困難になる。ところで、通常の精密プレス成形は、ガラスの屈伏温度 ( $A_t$ ) よりおよそ15～50℃高い温度で実施されるのが普通である。このため、精密プレス成形される光学ガラスの屈伏温度 ( $A_t$ ) は出来るだけ低いことが望まれる訳である。そのため、本発明者らは特開平5-51233号公報において、上記の諸欠点の解消を試みた光学ガラスを提案した。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平5-51233号公報に記載される、 $SiO_2$  -  $GeO_2$  -  $TiO_2$  -  $Nb_2O_5$  - アルカリ金属酸化物系の光学ガラスにおいては、所期の目的をかなり達成してはいるものの、 $TiO_2$  の使用によるガラスの着色や、量産化に際してのガラスの溶融性及び安定性等に問題があった。また、必須成分として使用している  $GeO_2$  が非常に高価であるため、更なる改善が必要であった。

【0007】従って本発明の目的は、光学ガラスに高屈折率高分散の特性を容易に持たせることの出来る酸化鉛及び  $TiO_2$  を一切含有させずに、屈折率 ( $n_d$ ) が1.73以上で、アッペ数 ( $\nu_d$ ) が28.5以下であり、屈伏温度 ( $A_t$ ) が560℃以下で、且つ、比重 ( $S_g$ ) が4.0以下であるという、高屈折率高分散性でガラスの着色も少なく、軽量でしかも低い温度で精密プレス成形が可能な精密プレス成形用光学ガラスを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意努力研究の結果、 $P_2O_5$  -  $TeO_2$  -  $Nb_2O_5$  -  $Na_2O$  系からなる光学ガラスの組成が、所期の目的を達成することを見出したものである。すなわち、本発明は、屈折率 ( $n_d$ ) が1.73以上、好ましくは1.745～1.885、アッペ数 ( $\nu_d$ ) が28.5以下、好ましくは22.0～28.0、屈伏温度 ( $A_t$ ) が560℃以下、好ましくは550℃以下で、且つ比重 ( $S_g$ ) が4.0以下、好ましくは3.9以下の、量産性に優れた高屈折率高分散性の精密プレス成形用光学ガラスに関し、その化学組成を重量%で示すと下記のとおりである。

(好ましい範囲)		
$P_2O_5$	17~31%	17.5~30.0%
$B_2O_3$	0~7%	0~3.5%
但し、 $P_2O_5 + B_2O_3$ の合計量		
	19~31%	19.5~29.5%
$TeO_2$	10~25%	10.5~23.0%
$BaO$	0~15%	0~9.5%
$Li_2O$	0~6%	0~3.0%
$Na_2O$	6~16%	8.0~16.0%
但し、 $Li_2O + Na_2O$ の合計量		
	9~17%	10.5~16.0%
$Nb_2O_5$	19~50%	29.0~46.0%
$WO_3$	0~25%	0~10.0%

【0009】本発明の光学ガラスの各成分範囲を上記のように限定した理由は次の通りである。 $P_2O_5$  は、本発明の光学ガラスの必須成分であり、ガラスの網目構造を構成する主成分であるが、 $P_2O_5$  が31重量%を超えると屈伏温度 (At) の上昇及び屈折率の低下をまねき、17重量%より少ないと失透傾向が増大しガラスが不安定になるので、 $P_2O_5$  の含有量は17~31重量%の範囲とする。また、好ましくは、17.5~30.0重量%の範囲である。

【0010】 $B_2O_3$  は、本発明の任意配合成分であり、ガラスの溶融性の向上ならびにガラスの均質化に非常に有効な成分であるが、7重量%を超えるとガラスが不安定になるので、 $B_2O_3$  の含有量は、0~7重量%の範囲とする。また、好ましくは、0~3.5重量%の範囲である。なお、 $P_2O_5$  及び  $B_2O_3$  の合計量が31重量%を超えると、所期の目的とする屈折率及び屈伏温度 (At) が得難くなり、また19重量%より少ないとガラスが不安定となるので、 $P_2O_5 + B_2O_3$  の合計量は、19~31重量%の範囲とする。また、好ましくは、19.5~29.5重量%の範囲である。 $TeO_2$  は、本発明の必須成分であり、 $PbO$ 、 $TiO_2$  を使用することなしに低融点で、しかも、高屈折率高分散特性をガラスに与えることのできる、本発明中でもっとも重要な働きをする成分である。 $TeO_2$  は、アルカリ金属酸化物と同様に屈伏温度 (At) を下げる働きを示し、また、屈折率を上げる効果があり、なおかつ、ガラスと型材との濡れ性を抑制する効果があるため、精密プレス成形の際にガラスの型離れが非常に良くなるという効果を奏する。しかし、10重量%より少ないとその効果が少なく、25重量%を超えるとガラス溶融容器である白金を浸食しやすくなり、また、ガラスが着色しやすくなるので、 $TeO_2$  の含有量は10~25重量%の範囲とする。また、好ましくは、10.5~23.0重量%の範囲である。 $BaO$  は、本発明の任意配合成分であり、屈折率の調整に有効な成分であるが、15重量%を超えると、ガラスが不安定となるばかりでなく、ガラスの化学的耐久性が悪くなるので、 $BaO$  の含有量は、0\*50

\*~15重量%の範囲とする。また、好ましくは、0~9.5重量%の範囲である。 $Li_2O$  は、本発明の任意配合成分であり、 $Na_2O$  と同様ガラスの低融化に非常に有効な成分であり、 $Na_2O$  と合わせて適量使用することにより、所期の目的の屈伏温度 (At) を得ることが可能となる。しかし、6重量%を超えると、ガラスが不安定になるばかりでなく、ガラスの化学的耐久性も悪くなるので、 $Li_2O$  の含有量は、0~6重量%の範囲とする。また、好ましくは、0~3.0重量%の範囲である。

【0011】 $Na_2O$  は、本発明の必須成分であり、本発明の組成系においてガラスの安定性に大きく寄与する非常に重要な成分である。しかしながら、6重量%より少ないとその効果は少なく、16重量%を超えると、ガラスの化学的耐久性が悪くなるので、 $Na_2O$  の含有量は、6~16重量%の範囲とする。また、好ましくは8.0~16.0重量%の範囲である。なお、 $Li_2O$ 、及び、 $Na_2O$  の合計量が17重量%を超えると、ガラスの化学的耐久性が悪くなり、9重量%より少ないと所期の目的とする屈伏温度 (At) が得難くなるので、 $Li_2O + Na_2O$  の合計量は、9~17重量%の範囲とする。また、好ましくは、10.5~16.0の範囲である。 $Nb_2O_5$  は、本発明の必須配合成分であり、所期の目的の高屈折率高分散性ガラスを得るのに非常に有効な成分である。しかし、19重量%より少ないとその効果は少なく、50重量%を超えると、ガラスの溶融性が著しく悪くなり、また、ガラスが不安定になるので、 $Nb_2O_5$  の含有量は、19~50重量%の範囲とする。また、好ましくは、29.0~46.0重量%の範囲である。 $WO_3$  は、本発明の任意配合成分であり、 $Nb_2O_5$  と合わせて適量使用することによりガラスの安定性を損なうことなく、所期の目的の高屈折率高分散性を得るのに有効な成分である。しかしながら、25重量%を超えるとガラスの化学的耐久性が悪くなるので、 $WO_3$  の含有量は、0~25重量%の範囲とする。また、好ましくは、0~10.0重量%の範囲である。

【0012】本発明の光学ガラスは、各成分の原料とし

てそれぞれ相当する酸化物、水酸化物、リン酸塩、炭酸塩、硝酸塩等を使用し、所定の割合で秤量し、充分混合したものをガラス原料とし、それを白金製るつぽに投入して、電気炉で850～1050℃で熔融し、白金製攪拌棒で攪拌して清澄、均質化してから適当な温度に予熱した金型に鋳込んだ後、徐冷して得られる。なお、ガラスの着色を防ぎ脱泡のため、少量の $As_2O_3$ などを加えること、または工業上よく知られている脱泡成分の少量添加は、本発明の効果に影響を与えない。なお、本発明の光学ガラスには、上記成分のほかに、光学恒数の調整、溶解性の改善、ガラスの安定性拡大のために、本発明の目的を外れない限り、通常光学ガラスで使用されて本発明に記載されていない他のガラス成分でも、数重量%の範囲で含有させることが出来る。

#### 【0013】

【実施例】以下実施例をあげて本発明の光学ガラスを具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0014】(実施例1～19)本発明の光学ガラスの実施例の成分組成(重量%)及びその特性値として屈折率( $n_d$ )、アッベ数( $\nu_d$ )、屈伏温度( $A_t$ )、比

重( $S_g$ )及び耐水性( $R_w$ )を表1に示す。耐水性( $R_w$ )は、日本光学硝子工業規格の光学ガラスの化学的耐久性の測定方法(粉末法)(JOGIS06-75)に基づいて測定した、減量率(%)を示している。本実施例では各成分の原料として、それぞれ相当する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及びリン酸塩などを使用し、ガラス化した後に表1の各実施例の組成の割合となるように秤量し、十分混合した後白金るつぽに投入して、電気炉で850～1050℃で熔融し、適時攪拌して均質化を図り、清澄してから適当な温度に予熱した金型内に鋳込んだ後、徐冷して各実施例の光学ガラスを製造した。

【0015】次に、得られたガラスから所定重量のガラス塊を切り出し、従来の研磨法により円柱状に研磨し、これをプリフォームとして精密プレスを行うことにより、数種類のレンズ製品を得た。これらのレンズは良好な転写性を示し、型材へのガラスの付着、揮発物の付着などは認められなかった。

#### 【0016】

【表1】

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組成	$P_2O_5$	30.0	25.0	24.0	19.2	17.5
	$B_2O_3$	—	—	—	1.4	2.4
	$TeO_2$	25.0	10.0	15.0	16.2	16.4
	BaO	—	—	—	3.1	—
	$Li_2O$	—	5.0	—	2.0	1.6
	$Na_2O$	15.0	10.0	16.0	8.8	10.6
	$Nb_2O_5$	30.0	50.0	45.0	41.4	41.9
	$WO_3$	—	—	—	7.8	9.5
特性値	nd	1.73759	1.82679	1.79598	1.86547	1.86572
	$\nu d$	28.3	23.9	24.5	22.6	22.3
	At/°C	479	522	550	518	522
	Sg	3.47	3.52	3.56	3.87	3.84
	Rw/%	0.139	—	—	—	—

【0017】

\* \* 【表2】

表1 (続き)

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例10
組成	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17.0	21.5	21.5	25.3	17.2
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	2.5	3.2	—	2.7
	TeO <sub>2</sub>	12.0	10.0	10.5	17.4	16.4
	BaO	—	5.0	9.3	—	—
	Li <sub>2</sub> O	3.0	6.0	2.5	3.4	2.0
	Na <sub>2</sub> O	14.0	10.0	8.2	6.0	9.8
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42.0	40.0	38.7	42.7	45.5
	WO <sub>3</sub>	5.0	5.0	6.1	5.2	6.4
特性値	n <sub>d</sub>	1.79771	1.79333	1.81755	1.84895	1.88062
	ν <sub>d</sub>	25.2	26.5	25.4	23.1	21.8
	A <sub>t</sub> /°C	479	464	522	521	520
	S <sub>g</sub>	3.53	3.58	3.78	3.69	3.82
	R <sub>w</sub> /%	0.146	0.045	—	—	0.003

【0018】

\* \* 【表3】

表1 (続き)

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
組成	$P_2O_5$	23.8	21.7	21.3	25.0	29.5
	$B_2O_3$	—	2.5	2.5	—	—
	$TeO_2$	20.0	10.2	16.5	20.0	20.7
	$BaO$	2.0	14.7	—	—	—
	$Li_2O$	—	3.5	1.2	—	—
	$Na_2O$	13.5	8.4	12.3	15.0	13.0
	$Nb_2O_5$	19.2	39.0	21.5	30.0	29.3
	$WO_3$	21.5	—	24.7	10.0	7.4
特性値	n d	1.76077	1.80085	1.77761	1.76730	1.74872
	$\nu$ d	27.2	26.9	26.2	26.3	27.9
	A t / °C	476	501	477	503	506
	S g	3.89	3.74	3.88	3.68	3.57

【0019】

\* \* 【表4】

表1(続き)

		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
組成	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23.1	23.8	19.6	18.8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	1.4	1.4
	TeO <sub>2</sub>	20.8	22.9	16.5	15.9
	BaO	—	—	4.2	3.1
	Li <sub>2</sub> O	—	0.9	1.6	1.6
	Na <sub>2</sub> O	11.7	10.4	10.7	9.0
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39.8	33.9	45.9	44.1
	WO <sub>3</sub>	4.5	8.2	—	6.2
特性値	nd	1.82812	1.81892	1.85869	1.88091
	νd	23.6	24.4	22.9	22.0
	At/°C	550	505	534	541
	Sg	3.74	3.78	3.77	3.89

【0020】(比較例1～8)比較例1～4は、それぞれ特開平7-247135号公報に記載の実施例2、4、8及び9のガラスである。これらのガラスの屈折率(nd)、アッペ数(νd)、ガラス屈伏点(At)、比重(Sg)及び耐水性(Rw)を比較例1～4として表2に示す。これらの比較ガラスはすべて、高屈折率高分散特性を持たせる成分として、PbOを多量に含んでいるためガラスの比重はすべて4.0以上と大きくなっている。比較例1は、PbOを29.8重量%含んでいるにもかかわらず、ガラス屈伏点が560℃と高く、比較例4は着色成分となるTiO<sub>2</sub>をまったく含んでいないので、ガラス自体の色は良好であるが、その反面、高屈折率高分散特性を容易に与えるはずのPbOを40重量%含んでいるにもかかわらず、屈折率(nd)が1.72235と低く、その上、耐水性(Rw)が36.77% (減量率)と非常に悪い。実施例の1、6、7及び10の耐水性(Rw)を表1に示しているが、最もアルカリ金属酸化物を多く含んでいる実施例6でさえ、比較例4の耐水性(Rw)の100分の1以下である。また、比較例2、3は、高屈折率高分散特性を持たせる成

\* 分としてPbOの他にTiO<sub>2</sub>を多量に含んでいるため、熔融性が悪くガラスが強く着色している。以上の理由から、これら比較例1～4のガラスはいずれも、精密プレス成形用ガラスとしては実用的ではないことがわかる。

【0021】比較例5～8は、それぞれ特開平5-51233号公報に記載の実施例2、5、6及び9のガラスである。これらのガラスの屈折率(nd)、アッペ数(νd)、ガラス屈伏点(At)及び比重(Sg)を比較例5～8として表2(続き)に示す。また、特開平5-51233号公報のガラス系は、本発明とは基本的に異なり、SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-アルカリ金属酸化物系である。比較例5は、ガラスの屈折率(nd)を上げるため、ガラス原料に非常に高価である酸化ゲルマニウムを大量に含んでいるが、これらのガラスは本発明のガラスの組成系とまったく異なっているため、ガラスの保留まりが悪く、結果的に得られた精密プレスレンズが非常に高価なものになってしまう。比較例6、7、8はそれぞれ、高屈折率高分散特性を与えたTiO<sub>2</sub>を大量に含んでいるにもかかわらず、屈折率



(nd)は18.0未満となっており、ガラスが強く着色している。また、特開平5-51233号公報の実施例には、屈折率(nd)が1.83以上のガラスは示されておらず、すべての実施例において、アルカリ金属酸化物の含量が26重量%以上あるにもかかわらず、ガラス屈伏点(At)で520℃未満のガラスは存在しな

\*い。以上の理由から、これら比較例5～8のガラスも、精密プレス成形用ガラスとしては実用的ではないことがわかる。

【0022】

【表5】

\*  
表2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
組成	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28.0	20.0	20.0	25.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	5.0	5.0	15.0
	PbO	29.8	45.0	45.0	40.0
	Li <sub>2</sub> O	—	—	—	—
	Na <sub>2</sub> O	5.0	5.0	5.0	8.0
	K <sub>2</sub> O	2.0	—	—	2.0
	TiO <sub>2</sub>	—	5.0	10.0	—
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.0	20.0	15.0	—
	WO <sub>3</sub>	10.0	—	—	10.0
		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2			
特性値	nd	1.76285	1.89238	1.90911	1.72235
	νd	26.4	22.8	21.6	29.9
	At/℃	560	535	535	530
	Sg	4.16	4.68	4.65	4.03
	Rw/%	—	—	—	36.77

【0023】

※ ※【表6】

表2 (続き)

		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
組成	SiO <sub>2</sub>	10.0	19.0	19.0	15.0
	GeO <sub>2</sub>	15.0	5.0	3.5	7.0
	TiO <sub>2</sub>	20.0	25.0	26.5	27.0
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27.0	21.0	21.5	21.0
	Li <sub>2</sub> O	—	1.0	—	—
	Na <sub>2</sub> O	15.0	10.0	12.0	10.0
	K <sub>2</sub> O	3.0	—	9.0	20.0
	Cs <sub>2</sub> O	10.0	19.0	8.5	—
特性値	nd	1.81491	1.79850	1.78946	1.76417
	νd	24.6	25.2	25.0	26.3
	At/°C	546	543	550	521
	Sg	3.52	3.41	3.33	3.15

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、屈折率 (nd) が1.73以上で、屈伏温度 (At) が560℃以下であり、アッペ数 (νd) が28.5以下で、さらに、比重 (S\*

\*g) が4.0以下でガラスの着色も少なく軽量で、しかも低い温度で精密プレス成形が可能な高屈折率高分散性の精密プレス成形用光学ガラスが得られる。